

Ю. К. ЮРЬЕВ и К. Ю. НОВИЦКИЙ

ДЕГИДРАТАЦИЯ ТИОДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ 1,4-ТИОКСАНА

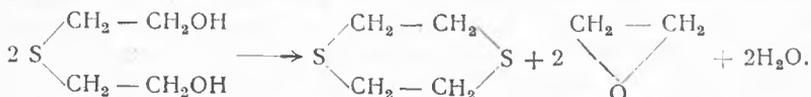
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 VII 1949)

В предыдущем сообщении (1) была описана совместная каталитическая дегидратация тиодиэтиленгликоля и 1,4-тиоксана с сероводородом, приводящая к образованию 1,4-дитиана.

В настоящей работе изучалось поведение тиодиэтиленгликоля и тиоксана в присутствии окиси алюминия при 200—250°.

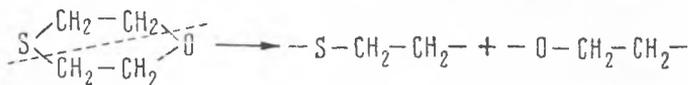
При дегидратации тиодиэтиленгликоля нагреванием его с равным весовым количеством бисульфата калия, помимо нормального продукта реакции — тиоксана, образуется также небольшое количество дитиана (2). Аналогичные результаты получаются при применении в качестве дегидратирующего агента серной кислоты (3,4). Образование дитиана наблюдается также при перегонке дитиодиэтиленгликоля (HOCH₂CH₂S·SCH₂CH₂OH) с водотнимающими средствами (5).

Относительно образования дитиана в указанных случаях было высказано предположение, что при дегидратации тиодиэтиленгликоля имеет место распад его с образованием дитиана и окиси этилена по уравнению



Окись этилена, однако, не была обнаружена в продуктах реакции.

В настоящей работе при каталитической дегидратации тиодиэтиленгликоля в присутствии окиси алюминия при 225° в катализате было обнаружено лишь небольшое количество тиоксана, основным же продуктом реакции являлся дитиан. При дегидратации в присутствии алюмосиликата тиоксан был получен с выходом в 66,5% и дитиан — с выходом в 14,5% от теоретического. Установлено также, что при проведении тиоксана над окисью алюминия при 200 и 250° в полученном катализате, помимо неизмененного тиоксана, содержались небольшие количества дитиана и ацетальдегида. Таким образом, в присутствии окиси алюминия имело место частичное диспропорционирование тиоксана с образованием дитиана и ацетальдегида:



При термическом распаде полимерных сернистых соединений, у которых атомы серы разделены парой метиленовых групп, одним из продуктов реакции неизменно являлся 1,4-дитиан⁽⁶⁾. Поскольку относительная прочность связи С—С больше, чем прочность связи С—S (а прочность последней больше, чем S—S), приведенные выше данные об образовании 1,4-дитиана хорошо согласуются с предлагаемой схемой механизма диспропорционирования тиоксана.

Образование 1,4-дитиана, имеющее место при дегидратации тиодиаэтиленгликоля, также разъясняется этой схемой.

Экспериментальная часть

Тиодиаэтиленгликоль: т. кип. 136—137° (3 мм); $n_D^{20} = 1,5211$, $d_4^{20} = 1,1815$; $MR_D = 31,49$, для $C_4H_{10}O_2S$ вычислено $MR_D = 31,64$ (литературные данные для тиодиаэтиленгликоля: Л. З. Соборовский и Г. Ю. Эпштейн⁽⁷⁾ т. кип. 130° (2 мм), $d_4^{20} = 1,1821$, $n_D^{20} = 1,52031$; Клайтон и Райд⁽⁸⁾ т. кип. 147,5° (6 мм), 153° (8 мм), $d_4^{20} = 1,1973$, $n_D^{20} = 1,5146$).

1,4-тиоксан: т. кип. 145,5—146,5° (740 мм), $n_D^{20} = 1,5072$, $d_4^{20} = 1,1176$; $MR_D = 27,75$, для C_4H_8OS вычислено $MR_D = 28,08$ (литературные данные для 1,4-тиоксана: Кларк⁽⁹⁾ т. кип. 146—147° (755 мм), $d_4^{20} = 1,1177$; Хепворт⁽³⁾ т. кип. 148°, $d_4^{20} = 1,11743$; Джонсон⁽¹⁰⁾ $n_D^{20} = 1,5081$).

Определение спектра комбинационного рассеяния света тиоксана показало, что полученный препарат не содержал никаких следов дитиана.

1. Дегидратация тиодиаэтиленгликоля над окисью алюминия. 10 г тиодиаэтиленгликоля проводились над окисью алюминия в течение 90 мин. при 225° в токе азота. К концу опыта приемник был заполнен кристаллами дитиана. Всего было получено 4,1 г 1,4-дитиана, который после перекристаллизации из эфира плавился при 109,5°; выход 83% от теоретического (литературные данные для 1,4-дитиана: Мейер⁽¹¹⁾ т. кип. 200°, т. пл. 108°; Мансфельд⁽¹²⁾ т. кип. 199—200°, т. пл. 111—112°).

Эфирная вытяжка из жидкого остатка катализатора высушивалась хлористым кальцием; после отгонки эфира и перегонки остатка было получено 0,6 г 1,4-тиоксана: т. кип. 145—148° (756 мм), $n_D^{20} = 1,5066$, $d_4^{20} = 1,1156$.

В змеевиковой ловушке, соединенной с приемником и охлаждавшейся охладительной смесью, собралось незначительное количество жидкости, обладавшей запахом ацетальдегида и дававшей реакцию серебряного зеркала, а также положительную реакцию на альдегид с фуксинсернистой кислотой.

2. Дегидратация тиодиаэтиленгликоля в присутствии алюмосиликата. 30 г тиодиаэтиленгликоля и 8 г алюмосиликата нагревались при 170—180°. После прекращения отгонки тиоксана температура была повышена до 230—240°; при этой температуре отгонялась смесь тиоксана и дитиана, а под конец — чистый дитиан. Продукты реакции извлекались эфиром; остаток после отгонки эфира от высушенной хлористым кальцием эфирной вытяжки подвергался фракционированной перегонке, в результате которой было получено 17,0 г 1,4-тиоксана (т. кип. 147—148° (746 мм), $n_D^{20} = 1,5086$, $d_4^{20} = 1,1180$; $MR_D = 27,80$, для C_4H_8OS вычислено $MR_D = 28,08$) и 3,1 г 1,4-дитиана (т. пл., после перекристаллизации из эфира, 109°).

Выход 1,4-тиоксана составлял 66,5% от теоретического, выход 1,4-дитиана 21,0%.

3. Диспропорционирование 1,4-тиоксана. 200°. 12,5 г тиоксана проводились над окисью алюминия в токе азота в течение 90 мин. Приемник охлаждался льдом, змеевиком ловушка — твердой углекислотой со спиртом. В конце системы находилась промывалка с раствором плюмбита натрия. Было получено 6,8 г катализата, из которого после высушивания хлористым кальцием и перегонки (из колбы Фаворского) было выделено 5,4 г неизмененного тиоксана: т. кип. 145—149° (738 мм), $n_D^{20} = 1,5070$, $d_4^{20} = 1,1163$. При охлаждении перегонной колбы до комнатной температуры остаток полностью закристаллизовался. Всего было получено 0,9 г 1,4-дитиана с т. пл. 109° (после перекристаллизации из эфира). Выход 1,4-дитиана 12,5% от теоретического. В приемнике-ловушке сконденсировалось незначительное количество жидкости, обладавшей запахом ацетальдегида, дававшей альдегидную реакцию на фуксинсернистую кислоту и реакцию серебряного зеркала. Газообразные продукты реакции содержали сероводород.

250°. При проведении 12,5 г тиоксана над окисью алюминия было получено 7,2 г катализата. После соответствующей его обработки и перегонки было выделено 3,9 г неизмененного тиоксана (т. кип. 145—149° при 752 мм) и 0,8 г дитиана (т. пл. 109°). Выход 1,4-дитиана 11% от теоретического. В приемнике-ловушке реакцией серебряного зеркала и реакцией с фуксинсернистой кислотой доказано присутствие ацетальдегида. Газообразные продукты реакции содержали сероводород.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий, ДАН, 67, № 5 (1949). ²E. Fromm и B. Ungar, Ber., 56, 2286 (1923). ³H. Herworth, Journ. Chem. Soc., 119, 1255 (1921). ⁴L. Medard, Journ. Chim. Phys., 33, 626 (1936). ⁵E. Fromm и H. Jong, Ber., 58, 305 (1925). ⁶J. Meadow and E. Reid, Journ. Am. Chem. Soc., 56, 2177 (1934). ⁷Л. З. Соборовский и Г. Ю. Эпштейн, Химия и технология отравляющих веществ, 1938, стр. 356. ⁸W. Clayton and E. Reid, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 908 (1942). ⁹H. Clarke, Journ. Chem. Soc., 101, 1804 (1912). ¹⁰J. D. Johnson, *ibid.*, 1530 (1933). ¹¹W. Meyer, Ber., 19, 3262 (1886). ¹²W. Mansfield, *ibid.*, 19, 696 (1886).